

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226568

(P2002-226568A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 G 63/78		C 0 8 G 63/78	3 E 0 3 3
B 6 5 D 1/09		C 0 8 K 3/32	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		5/098	4 J 0 2 9
5/098		5/13	
5/13		C 0 8 L 67/02	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-315982(P2001-315982)

(22) 出願日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(31) 優先権主張番号 TW090100773

(32) 優先日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(33) 優先権主張国 台湾 (TW)

(71) 出願人 599011296

南亚塑膠工業股▲ふん▼有限公司

台湾台北市敦化北路201号

(72) 発明者 簡 日 春

台湾台北市敦化北路201号

(74) 代理人 100100103

弁理士 太田 明男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステル  
の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 PET重合体中に適量の改性剤を添加し、PETボトルの吹込み成形過程で熱分解副反応でのアセトアルデヒドの発生量を減少させ、アセトアルデヒド含有量の低いPETボトル用共ポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 添加する改性剤には安定剤及び一次酸化防止剤を含み、安定剤は無機りん化合物であり、添加量は共ポリエステル重合体の全重量に基づいて0.003~0.5重量%とし、一次酸化防止剤はCa<sup>2+</sup>を有するヒンダードフェノール型酸化防止剤であり、添加量は共ポリエステル重合体の全重量に基づいて0.005~5.0重量%とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジカルボン酸成分と二価アルコール成分からなる繰り替え単位に、さらに0～10モル%のイソフタル酸を加え、該ジカルボン酸成分と二価アルコール成分のエステル化転化率が95%以上に到達したとき、触媒、安定剤、着色剤、 $\text{Ca}^{+2}$ を有するヒンダードフェノール型酸化防止剤を加えて形成した共重合体で、該共重合体からポリエチレンテレフタレート(PET)ボトルを製造することを特徴とするアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステル製造方法。

【請求項2】少なくとも80モル%がテレフタル酸又は2,6-ナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする請求項1に記載のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステルの製造方法。

【請求項3】少なくとも80モル%がジメチルテレフレート(DMT)、又はジメチル2,6-ナフタレンジカルボキシレート(NDC)であることを特徴とする請求項1に記載のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステルの製造方法。

【請求項4】安定剤はりん酸とし、共重合体の重量を基準としりん元素の含有量は5～100ppmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステルの製造方法。

【請求項5】 $\text{Ca}^{+2}$ を有するヒンダードフェノール型酸化防止剤はIrganox-1425(Ciba Geigy社の商品名)とし、共重合体の重量を基準としたカルシウム(Ca)元素の含有量は2～200ppmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステルの製造方法。

【請求項6】着色剤は四水和酢酸コバルトとし、共重合体の重量を基準としたその元素コバルト(Co)の含有量は0～100ppmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステルの製造方法。

【請求項7】触媒の金属元素には、0～300ppmのマングーン(Mn)又は0～80ppmのチタン(Ti)又は0～300ppmのアンチモン(Sb)又は0～200ppmのゲルマニウム(Ge)を含むことを特徴とする請求項1に記載のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル(以下「PETボトル」と略称する)用共ポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリエチレンテレフタレート(PET)ボトルは軽量、透明、安全といった特性により、すでに大量に従来のガラス、アルミニウム、ブリキ缶など容器に取って代わり、またPVCなどのプラスチックボトルも焼却処理する際にダイオキシンや酸性雨が発生しやすいなど環境問題があるため、次第にPETボトルに代わってきている。

【0003】従来の技術においてポリエチレンテレフタレート(PET)ボトルの生産工程は主に次の3つのステップに分かれている。

(1) 溶融相重縮合反応操作、(2) 固相重縮合反応操作、(3) 射出吹込み成形機による製造操作。

【0004】次に上記従来の技術の各ステップについてそれぞれ説明する。ステップ(1)の溶融相重縮合反応操作はさらに2つに分かれる。

(A) 連続式溶融相重縮合反応操作

(B) 回分式溶融相重縮合反応操作

【0005】ステップ(1A)連続式PET溶融相重縮合反応の操作手順は、テレフタル酸(PTA)及びエチレングリコール(EG)をスラリー状にし、イソフタル酸(IPA)を0～10モル%加えるとともにスラリー状にしてから、エステル化反応容器に入れて直接エステル化反応させ、エステル化反応の操作温度は220～265℃、操作圧力は常圧から2.0kgf/cm<sup>2</sup>とし、実施過程で必ず生成された水とアルコール類を蒸留し、直接エステル化反応でエステル化転化率が95～98%に達したときエステル化反応を停止し重縮合反応に入る。重縮合反応の前には触媒を加えて反応速度を加速し反応時間を短縮させ、該ポリエチレンテレフタレート(PET)とその共重合体は、通常酢酸アンチモン又は三酸化アンチモン又は二酸化ゲルマニウム又は二酸化チタン又はこれらの混合物を触媒に使用して重縮合反応の完成を加速し、さらにりん酸、亜りん酸、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェートなどの安定剤を加える。

【0006】ポリエチレンテレフタレート(PET)及びその共重合体の重縮合反応では、アリ重合反応と主重合反応に分け、アリ重合反応の温度は270～280℃とし、操作真空度は250から15mmHgまでの範囲とし、主重合反応の操作温度は275～285℃、真空度は1mmHg以下の高度真空下で重縮合反応を行い、PETの溶融相重縮合反応の終了時にはPET重合体の極限粘度IV値が0.5～0.7dl/gに引き上げられ、さらに重合体を冷却水中に下して急速冷却し、それを円柱状のエステルチップ(chip)に切り分けると、この段階で得られたPETチップに残存するアセトアルデヒド含有量は50ppmを超えるので、射出吹込み機によるPETボトル加工製造に直接使用することには適さない。

【0007】ステップ(1B)の回分式PET溶融相重縮合

反応の操作手順では、ジメチルテレフタレート (DMT) とエチレングリコール (EG) を混合してからエステルを加えて、触媒を酢酸マンガンを又は酢酸亜鉛又はチタン系化合物 (例えば有機チタンとしては、チタン酸テトラ-*n*-ブチル、チタン酸テトライソプロピルなどが挙げられ、無機チタンとしては、酸化チタンが挙げられる) に交換した後、エステル交換反応を行い、エステル交換反応の操作温度は140~260℃とし、反応過程で必ずメタノールを蒸留し、エステル交換反応でエステル化転化率が95~98%に達したときに0~10モル%のイソフタル酸 (IPA) を加え、共重合体を形成させればエステル交換反応は終了するが、熔融相重縮合反応に入る直前に重縮合反応型触媒を再び加えて反応速度を加速して反応時間を短縮させる。該ポリエチレンテレフタレート (PET) とその共重合体には酢酸アンチモン又は三酸化アンチモン又は二酸化ゲルマニウム又はチタン系化合物又はそれらの混合形式を触媒として使用し重縮合反応の完成を加速でき、さらにりん酸、亜りん酸、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェートなどの安定剤を加える。

【0008】ポリエチレンテレフタレート (PET) とその共重合体を重縮合反応させるときには、プリ重合反応と主重合反応に分け、プリ重合反応の温度は270℃から280℃までの範囲、操作真空度は250から15mmHgまでの範囲、主重合反応の操作温度は275℃から285℃までの範囲とし、操作真空度は1mmHg以下の高度真空中で重縮合反応を行い、PET熔融相重縮合反応終了時にはPET重合体極限粘度IV値 (Intrinsicviscosity) が0.5~0.7dl/gまで引き上げられ、さらに重合体を冷却水中に下して急速冷却し、それを円柱状のチップに切り分けると、この段階で得られたPETチップに残存するアセトアルデヒド含有量は50ppmを超えるので、射出吹込み機によるPETボトル加工製造に直接使用することには適さない。上記の従来の技術で連続式 (即ちステップ1A) であれば回分式 (ステップ1B) であれば、熔融相重縮合反応で得られたPETチップでは残存するアセトアルデヒド含有量が高すぎるという問題を解決するため、本発明では重縮合段階の前に無機りん類安定剤を加え、さらにCa<sup>2+</sup>を有するヒンダードフェノール型又は亜りん酸エステル又はスルフィド又はカルボジイミド又はジブチルジチオカルバミン酸亜鉛などの酸化防止剤を加え、さらに四水和酢酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルトなどの着色剤を加えている。

【0009】なお、上記の極限粘度IV値の分析法は、Ubbelohde粘度計を用いて25℃でフェノール及びピトラクロロエタンを3対2の重量比で混合した溶剤で測定する。

【0010】ステップ (2) 固相重縮合反応の操作手順: ステップ (1) の熔融重縮合反応の過程で得られたポリエチレンテレフタレート (PET) チップは、極限粘

度IV値が0.5~0.7dl/gで、相当する分子量はステップ (3) の射出吹込み機によるPETボトル製造作業時において依然として低く、強度も足りず、且つこの時のPETチップ内に残存するアセトアルデヒドの含有量はまだ高く、PETボトルの生産に適していないため、さらにステップ (2) の固相重縮合反応による処理を通じてポリエチレンテレフタレート (PET) チップの極限粘度IV値を0.72~1.2dl/gまで引き上げ、この後のボトルの吹込み成型に必要な分子量を獲得させ、且つPETチップ内に残存するアセトアルデヒドの含有量を1ppm以下に減少させる必要がある。ここで用いる固相重縮合生産方式は、一つは回分式生産方式であり、タンブラードライヤー内でPETチップを加熱し真空排気した状態で行う。もう一つは連続式生産方式で、PETチップを結晶乾燥処理した後、さらに固相重縮合反応容器内に不活性ガス (窒素など) を注入して極限粘度を引き上げ、PETチップ内に残存するアセトアルデヒドの含有量を1ppm以下に減少させる。

【0011】固相重縮合反応は不活性ガス流中で行うか又は真空排気中で行い、その操作温度は180~240℃とし、通常はポリエチレンテレフタレート及びその共重合体の融点以下で反応させて塊が発生するのを防ぎ、正常下では連続式方法においてはPETチップの固相重縮合反応は不活性ガス流中で行うものとし、該不活性ガスには窒素、二酸化炭素、ヘリウム、Ar、Kr、Xeなど気体が含まれるが、いろいろの組み合わせ又は異なった不活性ガスの混合物を使用することもでき、通常多くの場合、窒素ガスを不活性ガスとして使用しており、また連続式固相重縮合反応器は流動層乾燥器又は移動層乾燥器を用いることができ、多くの場合、円柱形の重縮合作用反応器の使用が好ましく、このうちポリエチレンテレフタレート (PET) チップは反応に必要な時間を該反応器で経過するものとし、この種の円柱形反応器は十分な高さを備えており、PETチップを重力によって反応器の上部から底部まで至らせて、必要な反応停留時間に必要最終極限粘度IV値に到達させる。該反応停留時間の調整は、反応器の底部分の放出を調節することにより調整でき、通常不活性ガスの使用ではその速度を乱流点 (turbulent point) 以下として、対流を上向きに反応器に流し、PETチップを流動化させないようにする。PETチップの固相重縮合反応における作用方法は、全過程で実質と同等の物理形式を維持する。

【0012】この種の固相重縮合反応の代表的な先行技術は次の通りである。米国特許4,161,578号連続式固相重縮合反応によるPETチップ製造方法では、機械の力によりプリ結晶反応器を攪拌し、PETチップの結晶度を高め、固相重縮合反応時に塊が発生する問題を解決し、同時に固相重縮合反応器の排出速度を最小で0.25ft/hr以上にしている。

【0013】米国特許4,374,975号連続式固相重縮合反

応によるPETチップ製造方法では、プリ結晶、乾燥前処理を行い、また固相重縮合反応器に不活性ガスを注入し、固相重縮合反応温度を200~225℃とすることにより、PETチップの極限粘度IV値を高めている。

【0014】米国特許5,708,124号連続式固相重縮合反応によるPETチップ製造方法では、移動層乾燥器中に窒素ガス又は不活性ガスを注入し、固相重縮合反応操作温度を180~230℃にして、PETチップ極限粘度IV値を高めている。PETチップが固相重縮合反応に入る前に、塊の発生を防ぎ流動床を使用してPETチップを結晶化させるには十分な結晶度が必要である。

【0015】ステップ(3)射出吹込み成形機によるPETボトルの加工製造：ステップ(2)固相重縮合反応操作の完成後には、IV値の高いポリエチレンテレフタレートチップが得られ、吹込み機で必要な極限粘度IV値に達し、さらに射出機と吹込み機で加工製造すれば、透明なPETボトルを製造できる。射出機の操作温度は260~285℃であり、この高温と機械せん断力の作用により、ポリエチレンテレフタレートチップから新たに発生するアセトアルデヒドがまた急速に生成される。ここでステップ(3)におけるPETボトル中のアセトアルデヒド含有量を減少させる従来の技術を説明する。

【0016】米国特許5,597,891号では、射出機の改良により射出機に洗浄剤N<sub>2</sub>を注入するか又は真空排気処理を行って、PETボトルのアセトアルデヒド含有量を減少させているが、射出機の改良が必要のため、PETボトル吹込み製造業者に歓迎されておらず、また該特許はポリエチレンテレフタレート(PET)重合体の改質処理を行うものではない。

【0017】米国特許4,223,128号では、従来の固相重縮合反応により固相重縮合反応後のPETチップを使用してアセトアルデヒドの再発生量を分析しているが、射出機のスクリュウ装置せん断力が破壊する分解の発生を考慮に入れていないため分析結果は実質的意義を有しておらず、また吹込み完成後のPETボトルにより再生アセトアルデヒド含有量を分析するというコカコーラ基準による分析方法に基づいていない。

【0018】米国特許5,573,820号では、固相重縮合反応によらず、熔融相重縮合反応後の重合体により直接射出機に入れボトルの吹込みを行い、吹込みの金型を温水を用いて結晶処理しPETボトルのアセトアルデヒド含有量を減少させ、10ppm以下のPETボトルが得られると強調しているが、該10ppmアセトアルデヒド含有量はミネラルウォーター、コーラなどの充填飲料にとっては依然高い数値に属する。

【0019】米国特許5,656,719号では、固相重縮合反応を経ずに直接熔融相重縮合反応時に、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>のような不活性ガスを注入して処理した後、さらに真空排気により揮発物を除去した重合体を直接射出吹込み機に入れてPETボトルを製造し、10ppm含有量以下のPETボトル

を得ているが、該10ppmアセトアルデヒド含有量は炭酸ミネラルウォーター、コーラなどの充填飲料にとっては依然高い数値に属する。

【0020】米国特許4,391,971号では、ポリエチレンテレフタレート(PET)重合体を230~300℃で分子ふるい吸着剤を通じて吸着処理し、新たに生じたアセトアルデヒド含有量を減少させている。

【0021】米国特許5,874,517号では、熔融相ポリエチレンテレフタレート(PET)重合体とその共重合体中に、一次酸化防止剤Irganox-1010及び二次酸化防止剤PEPQ(Clariant社の商品名称はSandostab PEPQ)を添加して新たに生じるアセトアルデヒドを減少させているが、PEPQは米国食品医薬品局(FDA)の認可を通過しておらず、従ってPETボトルの添加物として適当ではない。

【0022】上記の方法はステップ(3)のPETボトル中のアセトアルデヒド含有量を減少させる面でまだ十分ではない。副生成されるアセトアルデヒド含有量を減少させるために本発明では適量の安定剤及びCa<sup>2+</sup>を有するヒンダードフェノール型酸化防止剤を添加してステップ(3)で熱分解により副生成されるアセトアルデヒドの発生量を減少させ、少なくとも30%以上減少させる効果を上げた。

【0023】コカコーラ社のPETボトルに対するアセトアルデヒド含有量基準の測定方法は以下の通りに示す。PETボトルの吹込み完成後、窒素ガスN<sub>2</sub>を20秒間十分に吹き込んだ後、ボトルの口を密封し室温22±1.5℃の環境下に放置し、24時間後にPETボトル内の気体を抽出し、気相クロマトグラフィー(GC)で分析し、アセトアルデヒドがピークに達したときの面積を測定し、基準基線の対応値に照らしてアセトアルデヒド含有量を求める。しかし、従来の方法では、ポリエチレンテレフタレート(PET)チップは射出成形機によるボトル吹込み加工の際、射出機の高温加熱とスクリュウ装置のせん断力による作用を受けて、PET重合体が熱分解され副反応を起こし、アセトアルデヒドが新たに発生するが、PETボトルのアセトアルデヒド含有量が高い場合、ミネラルウォーターやコーラなど飲料の味に影響するため、好ましくない。本発明の目的は、上記の問題点を解決するため、PET重合体の熱分解の副反応で生成されるアセトアルデヒドの発生量を減少させることであり、PETボトルのアセトアルデヒド含有量を減少させることである。

【0024】

【課題を解決するための手段】本発明のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル用共ポリエステル製造方法は、ジカルボン酸成分と二価アルコール成分からなる繰り替え単位(繰返し単位)に、さらに0~10モル%のイソフタル酸を加え、該ジカルボン酸成分と二価アルコール成分のエステル化転化率が95%以上に到達したとき、触媒、安定剤、着色剤、Ca<sup>2+</sup>を有するヒンダードフェノール型酸

化防止剤を加えて形成した共重合体で、該共重合体からポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルを製造することを特徴とする。

【0025】本発明のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステル製造方法は、前記製造方法において、少なくとも80モル%がテレフタル酸又は2,6-ナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする。

【0026】本発明のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステルの製造方法は、前記製造方法において、少なくとも80モル%がジメチルテレフタレート (DMT)、又はジメチル2,6-ナフタレンジカルボキシレート (NDC) であることを特徴とする。

【0027】本発明のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステルの製造方法は、前記製造方法において、安定剤はりん酸とし、共重合体の重量を基準としたりん元素の含有量は5~100ppmの範囲であることを特徴とする。

【0028】本発明のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステルの製造方法は、前記製造方法において、 $\text{Ca}^{+2}$  を有するヒンダードフェノール型酸化防止剤はIrganox-1425 (Ciba Geigy社の商品名) とし、共重合体の重量を基準としたカルシウム (Ca) 元素の含有量は2~200ppmの範囲であることを特徴とする。

【0029】本発明のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステルの製造方法は、前記製造方法において、着色剤は四水和酢酸コバルトとし、共重合体の重量を基準としたその元素コバルト (Co) の含有量は0~100ppmの範囲であることを特徴とする。

【0030】本発明のアセトアルデヒド含有量の低いポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステルの製造方法は、前記製造方法において、触媒の金属元素には、0~300ppmのマンガン (Mn) 又は0~800ppmのチタン (Ti) 又は0~300ppmのアンチモン (Sb) 又は0~200ppmのゲルマニウム (Ge) を含むことを特徴とする。

【0031】

【発明の実施の形態】

【0032】次に、本発明の発明の実施の形態について述べる。本発明の主な技術特徴は、ポリエチレンテレフタレート重合体及びその共重合体からなるPET重合体中に無機りん酸化合物の安定剤及び $\text{Ca}^{+2}$  を有するヒンダードフェノール (hindered phenol) 型一次酸化防止剤を添加することにより、PET重合体の熱分解の副反応で生成されるアセトアルデヒドの発生量を減少させることであり、改性剤を添加しない場合と比べてPETボトルのアセトアルデヒド含有量を少なくとも30%減少させる効果

を有する。

【0033】なお、本発明で使用するアセトアルデヒド含有量を測定する分析器の型番はPerkin-Elmer Auto System XL Gas Chromatography Headspace Injectorとする。

【0034】本発明のポリエチレンテレフタレート及びその共重合体は、従来のPET生産設備と生産手順を利用してプリポリマーを製造するもので、この種の生産工程にはテレフタル酸 (PTA) 又はジメチルテレフタレート (DMT) とエチレングリコールを開始反応物とし、さらに0~10モル%のイソフタル酸 (IPA) を加えた連続式又は回分式の生産方法を含む。また上記で得られたプレポリマーを固相重合反応させ、共重合体 (copolymer) の極限粘度を0.72~1.2dl/gに向上させており、本発明が用いる固相重合の生産方式は、一つは回分式により回転容器内にPETチップを加え、真空環境下で固相重合反応させるもので、もう一つは連続式でPETチップを結晶乾燥処理した後、固相重合反応容器内で不活性ガス (窒素ガスなど) を注入してPET重合体の極限粘度を0.72~1.2dl/gに高めている。

【0035】本発明ではアセトアルデヒド含有量の低いPETボトル用ポリエステルチップの製造方法を提供しており、本質的にジカルボン酸及び二価アルコールからなり、エステル化又はエステル交換作用を行うのに十分な温度下で反応させ、またエステル化転化率を95~98%に到達させ、重合反応の前に触媒、着色剤、安定剤、 $\text{Ca}^{+2}$  を有するヒンダードフェノール型酸化防止剤を加え、真空排気状態下で熔融相重合反応を行い、PETチップの極限粘度IV値を0.5~0.72dl/gに調整する。

【0036】上記内容に基づき、

(1) ジカルボン酸には、テレフタル酸 (PTA)、イソフタル酸 (IPA)、ジメチルテレフタレート (DMT)、2,6-ナフタレンジカルボン酸 (NDA, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid)、ジメチル2,6-ナフタレンジカルボキシレート (NDC, dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate) を含む。

(2) 二価アルコールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキシルジメチルアルコール (CHDM) を含む。

(3) 前記(1)、(2)に記載のジカルボン酸と二価アルコールとの量比は、モル比で1対1が適当であり、また共ポリエステル共重合体を製造するために上記のその他ジカルボン酸又は二価アルコールを加えてもよく、その組成成分は80モル%までをテレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸又はジメチルテレフタレート又はジメチル2,6-ナフタレンジカルボキシレートとする。

(4) 触媒には酢酸アンチモン、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム、チタン系化合物、酢酸マンガン、酢酸亜鉛を含み、共重合体の重量を基準としたとき該触媒

の金属元素は0～300ppmマンガ、又は0～80ppmチタン、又は0～300ppmアンチモン、又は0～200ppmゲルマニウムとする。

(5) 安定剤にはりん酸、亜りん酸、りん酸トリメチル、りん酸トリフェニル、りん酸トリエチルを含み、共重合体の重量を基準としたとき該りん元素の含有量は5～100ppmとし、りん元素は37.6ppmが適当である。

(6)  $\text{Ca}^{+2}$  を有するヒンダードフェノール型酸化防止剤はIrganox-1425 (CibaGeigy社がすでに商業化している製品) とし、共重合体の重量を基準としたときCa元素の含有量は5～100ppmとし、Ca元素は17.3ppmが適当である。

(7) 着色剤とは四水和酢酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト、サリチル基サリチル酸コバルトとし、共重合体の重量を基準としたときCo元素の含有量は0～100ppmとする。

#### 【0037】

【実施例】本発明を下記実施例及び比較例によりさらに説明する。ただし、これらの実施例及び比較例は本発明の理解を助けるためのものであって、これらの記載によって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0038】【実施例1】テレフタル酸 (PTA) 及びエチレングリコール (EG) をスラリー状にしてからエステル化反応容器に入れ、絶対圧力2.0 kgf/cm<sup>2</sup> 下でスラリーを260℃まで加熱しエステル化反応させ、エステル化転化率が95%以上に達したら、重縮合反応の前に重縮合触媒の酢酸アンチモンと着色剤四水和酢酸コバルトを反応容器に加えて、真空排気を続けて行って反応容器内を1mmHg以下に減圧し、かつ反応温度270℃で第一段階の重縮合反応を行い、引き続いてさらに280℃で第二段階の重縮合反応を行ってポリポリマーを製造し、その極限粘度を0.60～0.64dl/gに調整する。ポリエチレンテレフタレート重合体中で、重合体の重量を基準としたとき触媒酢酸アンチモンのアンチモン元素を183.15ppm (百万部ごとの部数) とし、着色剤四水和酢酸コバルトのコバルト元素を34.27ppmとする。上記で得られたプレポリマーをチップに切り分け、まず180℃以下の温度下で6時間乾燥と結晶を行い、固相重縮合反応器に入れて、反応温度225℃、反応時間20時間とし、固相重縮合反応完成後の極限粘度IV値を0.76～0.86dl/gに調整する。固相重縮合反応完成後のポリエステルチップは、28

0℃射出機によりPETボトルに加工製造し、窒素ガスN<sub>2</sub>で20秒間吹き込んでから、ボトルの口を密封し、室温22±1.5℃の環境下に24時間放置し、PETボトル内の気体を抽出しガスクロマトグラフィーでアセトアルデヒド含有量が6.50ppmであることを測定する。

【0039】【実施例2】実施例1を反復し、テレフタル酸 (PTA) とエチレングリコール (EG) をスラリー状にした液中に、共重合体を基準として2.7モル%のイソフタル酸 (IPA) を加え、重縮合反応の前に安定剤のりん酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) を加え、共重合体重量を基準としたときりん元素を37.6ppmとし、気相クロマトグラフィーでアセトアルデヒド含有量が3.95ppmであることを測定する。

【0040】【実施例3】実施例1を反復し、テレフタル酸 (PTA) とエチレングリコール (EG) をスラリー状にした液中に、共重合体を基準として2.7モル%のイソフタル酸 (IPA) を加え、重縮合反応の前に一次酸化防止剤Irganox-1425を加え、共重合体の重量を基準としたときカルシウム元素を17.3ppmとし、ガスクロマトグラフィーでアセトアルデヒド含有量が5.60ppmであることを測定する。

【0041】【実施例4】実施例1を反復し、テレフタル酸 (PTA) とエチレングリコール (EG) をスラリー状にした液中に、共重合体を基準として2.7モル%のイソフタル酸を加え、重縮合反応の前に安定剤のりん酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) と一次酸化防止剤Irganox-1425を加え、共重合体の重量を基準としたときりん元素を37.6ppmとする。共重合体の重量を基準としたときカルシウム元素を17.3ppmとし、ガスクロマトグラフィーでアセトアルデヒド含有量が2.75ppmであることを測定する。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明のポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル用共ポリエステル製造方法に関し、ポリエチレンテレフタレート重合体とその共重合体からなるPET重合体中に無機りん化合物の安定剤と $\text{Ca}^{+2}$  を有するヒンダードフェノール(hindered phenol)型一次酸化防止剤を添加することにより、PET重合体の熱分解の副反応により生成されるアセトアルデヒドの発生量を減少させる。改性剤を加えない場合のPETボトルのアセトアルデヒド含有量と比べて、少なくとも30%減少させる効果を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 67/02

識別記号

F I

B 65 D 1/00

ターコード (参考)

A

!(7) 002-226568 (P2002-22`58

Fターム(参考) 3E033 BA18 BB04 BB05 CA03 CA06  
CA18  
4J002 CF061 CF081 DH026 EG047  
EJ068 FD036 FD078 FD097  
GG01  
4J029 AA03 AB04 AB07 AC01 AD10  
AE18 BA03 CB05A CB06A  
CC06A HA01 HA03A HB01  
HB03A JA091 JA253 JB171  
JB193 JF143 JF321 JF361  
JF453 JF471 JF573 KB02  
KB04 KB05 KB13 KB24 KB25  
KC03